

**SEMICONDUCTOR LASER ELEMENT**

Patent Number: JP7321409  
Publication date: 1995-12-08  
Inventor(s): TSUJIMURA AYUMI; others: 02  
Applicant(s): MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD  
Requested Patent: ☐ JP7321409  
Application Number: JP19940109387 19940524  
Priority Number(s):  
IPC Classification: H01S3/18; H01L33/00  
EC Classification:  
Equivalents:

---

**Abstract**

---

**PURPOSE:** To realize a semiconductor laser element which is oscillated in a region from a blue color up to an ultraviolet color at a temperature of room temperature or higher.

**CONSTITUTION:** An n-type  $\text{Zn}_{0.91}\text{Mg}_{0.09}\text{S}_{0.12}\text{Se}_{0.88}$  clad layer 3 and a p-type  $\text{Zn}_{0.80}\text{Mg}_{0.20}\text{S}_{0.26}\text{Se}_{0.74}$  clad layer 6 are bonded via an active layer of a multiple quantum well structure which is constituted of ZnSe quantum well layers 4 (thickness: 6nm each) in five layers and of  $\text{Zn}_{0.91}\text{Mg}_{0.09}\text{S}_{0.12}\text{Se}_{0.88}$  barrier layers 5 (thickness: 8nm each) in four layers.

---

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-321409

(43) 公開日 平成7年(1995)12月8日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

H 0 1 S 3/18

H 0 1 L 33/00

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

D

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平6-109387

(22) 出願日 平成6年(1994)5月24日

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72) 発明者 辻村 歩

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72) 発明者 大川 和宏

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72) 発明者 三露 常男

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

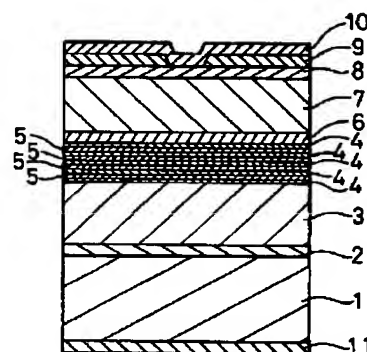
(74) 代理人 弁理士 池内 寛幸 (外1名)

(54) 【発明の名称】 半導体レーザー素子

(57) 【要約】

【目的】 室温以上の温度において青色から紫外に至る領域で発振する半導体レーザー素子を実現する。

【構成】 n型Zn<sub>0.91</sub>Mg<sub>0.09</sub>Se<sub>0.12</sub>Se<sub>0.88</sub>クラッド層3とp型Zn<sub>0.80</sub>Mg<sub>0.20</sub>Se<sub>0.26</sub>Se<sub>0.74</sub>クラッド層6とを、5層からなるZnSe量子井戸層4 (厚さ各6nm) と4層からなるZn<sub>0.91</sub>Mg<sub>0.09</sub>Se<sub>0.12</sub>Se<sub>0.88</sub>障壁層5 (厚さ各8nm) とで構成される多重量子井戸構造の活性層を介して接合する。



1 n型GaAs基板

2 n型ZnS<sub>0.07</sub>Se<sub>0.93</sub>バッファ層

3 n型Zn<sub>0.91</sub>Mg<sub>0.09</sub>Se<sub>0.12</sub>Se<sub>0.88</sub>クラッド層

4 ZnSe量子井戸層

5 Zn<sub>0.91</sub>Mg<sub>0.09</sub>Se<sub>0.12</sub>Se<sub>0.88</sub>障壁層

6 p型Zn<sub>0.80</sub>Mg<sub>0.20</sub>Se<sub>0.26</sub>Se<sub>0.74</sub>クラッド層

7 p型Zn<sub>0.91</sub>Mg<sub>0.09</sub>Se<sub>0.12</sub>Se<sub>0.88</sub>クラッド層

8 p型ZnSコンタクト層

9 SiO<sub>2</sub>系絶縁層

10 金電極

11 インジウム電極

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 活性層と、前記活性層の一方側に設けられ、少なくとも1層以上のII-VI族化合物半導体からなるp型クラッド層と、前記活性層の他方側に設けられ、少なくとも1層以上のII-VI族化合物半導体からなるn型クラッド層とを少なくとも備えた半導体レーザー素子であって、前記p型クラッド層のうち導電帯下端のエネルギーが最も高い層の導電帯下端のエネルギーが、前記n型クラッド層のうち導電帯下端のエネルギーが最も高い層の導電帯下端のエネルギーよりも高いことを特徴とする半導体レーザー素子。

【請求項2】 活性層が、 $ZnSe$ 、 $ZnS$ 、 $Se_{1-x}$ （但し、 $0 < x < 0.5$ ）及び $Zn_{1-x}Cd_xS$ （但し、 $0.2 < y < 0.6$ ）から選ばれるII-VI族化合物半導体からなる量子井戸層と、II-VI族化合物半導体である $Zn_{1-x}Mg_xS$ 、 $Se_{1-y}$ （但し、 $0.4 < z < 1$ 、 $x < u < 0.6$ ）からなる障壁層とを交互に積層した多重量子井戸構造を有する請求項1に記載の半導体レーザー素子。

【請求項3】  $Zn_{1-x}Mg_xS$ 、 $Se_{1-y}$  からなるn型クラッド層と $Zn_{1-v}Mg_vS$ 、 $Se_{1-w}$ （但し、 $0.4 < v < z$ 、 $u < w < 0.6$ ）からなるp型クラッド層とを活性層を介して接合した請求項2に記載の半導体レーザー素子。

【請求項4】  $Zn_{1-x}Mg_xS$ 、 $Se_{1-y}$  からなるn型クラッド層と第1のp型クラッド層とを活性層を介して接合し、前記第1のp型クラッド層に隣接して $Zn_{1-v}Mg_vS$ 、 $Se_{1-w}$ （但し、 $0.4 < v < z$ 、 $u < w < 0.6$ ）からなる第2のp型クラッド層を設けた請求項3に記載の半導体レーザー素子。

【請求項5】  $Zn_{1-v}Mg_vS$ 、 $Se_{1-w}$  からなるn型クラッド層と $Zn_{1-s}Mg_sS$ 、 $Se_{1-t}$ （但し、 $0.4 < s < v < z$ 、 $u < w < t < 0.6$ ）からなるp型クラッド層とを活性層を介して接合した請求項2に記載の半導体レーザー素子。

【請求項6】  $Zn_{1-x}Mg_xS$ 、 $Se_{1-y}$  からなる第1のn型クラッド層と第1のp型クラッド層とを活性層を介して接合し、 $Zn_{1-v}Mg_vS$ 、 $Se_{1-w}$  からなる第2のn型クラッド層と $Zn_{1-s}Mg_sS$ 、 $Se_{1-t}$ （但し、 $0.4 < s < v < z$ 、 $u < w < t < 0.6$ ）からなる第2のp型クラッド層とを、前記第1のn型クラッド層と第1のp型クラッド層との接合層を介して接合した請求項5に記載の半導体レーザー素子。

【請求項7】 活性層と、前記活性層の一方側に設けられ、少なくとも1層以上のII-VI族化合物半導体からなるp型クラッド層と、前記活性層の他方側に設けられ、少なくとも1層以上のII-VI族化合物半導体からなるn型クラッド層とを少なくとも備えた半導体レーザー素子であって、活性層が、 $ZnSe$ 、 $ZnS$ 、 $Se_{1-x}$ （但し、 $0 < x < 0.5$ ）及び $Zn_{1-x}Cd_xS$

2

（但し、 $0.2 < y < 0.6$ ）から選ばれるII-VI族化合物半導体からなる量子井戸層と、II-VI族化合物半導体である $Zn_{1-x}Mg_xS$ 、 $Se_{1-y}$ （但し、 $0.4 < z < 1$ 、 $x < u < 0.6$ ）からなる障壁層とを交互に積層した多重量子井戸構造を有し、 $Zn_{1-v}Mg_vS$ 、 $Se_{1-w}$ （但し、 $0.4 < v < z$ 、 $u < w < 0.6$ ）からなるn型クラッド層とp型クラッド層とを前記活性層を介して接合したことを特徴とする半導体レーザー素子。

【請求項8】  $Zn_{1-x}Mg_xS$ 、 $Se_{1-y}$  からなる第1のn型クラッド層と第1のp型クラッド層とを活性層を介して接合し、 $Zn_{1-v}Mg_vS$ 、 $Se_{1-w}$ （但し、 $0.4 < v < z$ 、 $u < w < 0.6$ ）からなる第2のn型クラッド層と第2のp型クラッド層とを、前記第1のn型クラッド層と第1のp型クラッド層との接合層を介して接合した請求項7に記載の半導体レーザー素子。

【請求項9】 活性層にn型不純物又はp型不純物が実質的に含まれていない請求項1から8のいずれかに記載の半導体レーザー素子。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、半導体レーザー素子の構造に関し、特に、II-VI族化合物半導体を用いた、室温以上の温度において青色から紫外に至る領域で発振する半導体レーザー素子に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来、青色領域で発振するII-VI族化合物半導体レーザーとしては、 $ZnSe$ と $Zn_{0.90}Mg_{0.10}S_{0.18}Se_{0.82}$ とで構成される多重量子井戸を活性層とし、 $Zn_{0.90}Mg_{0.10}S_{0.18}Se_{0.82}$ からなるn型クラッド層とp型クラッド層とを前記活性層を介して接合した構造の素子が知られており、液体窒素（77ケルビン）中で447nmのレーザー発振をしたことがエレクトロニクス・レターズ第28巻第1798頁（Electron. Lett. Vol 28 (1992) 1798）に報告されている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかし、上記のような従来の構造では、発光層となる $ZnSe$ の禁制帯幅（室温において約2.68eV）とp型及びn型クラッド層 $Zn_{0.90}Mg_{0.10}S_{0.18}Se_{0.82}$ の禁制帯幅（室温において約2.87eV）との差は約0.19eVであり、また、導電帯下端のエネルギー差は約0.10eVと考えられる。また、クラッド層と量子井戸構造の障壁層とのエネルギーに差はない。従って、77ケルビンより高い温度ではキャリアがクラッド層へオーバーフローしてしまうため、量子井戸層におけるキャリアの反転分布を実現することができず、レーザー発振には至らなかった。また、この半導体レーザーを実用化するためには、室温以上の温度でレーザー動作させることが必須条件と

なる。

【0004】本発明は、かかる点に鑑みてなされたものであり、II-VI族化合物半導体を用いた、室温以上の温度において青色から紫外に至る領域で発振する半導体レーザー素子を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】前記目的を達成するため、本発明に係る半導体レーザー素子の第1の構成は、活性層と、前記活性層の一方側に設けられ、少なくとも1層以上のII-VI族化合物半導体からなるp型クラッド層と、前記活性層の他方側に設けられ、少なくとも1層以上のII-VI族化合物半導体からなるn型クラッド層とを少なくとも備えた半導体レーザー素子であって、前記p型クラッド層のうち導電帯下端のエネルギーが最も高い層の導電帯下端のエネルギーが、前記n型クラッド層のうち導電帯下端のエネルギーが最も高い層の導電帯下端のエネルギーよりも高いことを特徴とする。

【0006】また、前記本発明の第1の構成においては、活性層が、 $ZnSe$ 、 $ZnSr_{1-x}Se_x$ （但し、 $0 < x < 0.5$ ）及び $Zn_{1-y}Cd_yS$ （但し、 $0.2 < y < 0.6$ ）から選ばれるII-VI族化合物半導体からなる量子井戸層と、II-VI族化合物半導体である $Zn_{1-z}Mg_zS_{1-v}Se_v$ （但し、 $0.4 < z < 1$ 、 $x < u < 0.6$ ）からなる障壁層とを交互に積層した多重量子井戸構造を有するのが好ましい。また、この場合には、 $Zn_{1-z}Mg_zS_{1-v}Se_v$  からなるn型クラッド層と $Zn_vMg_{1-v}Sr_{1-w}Se_{1-w}$ （但し、 $0.4 < v < z$ 、 $u < w < 0.6$ ）からなるp型クラッド層とを活性層を介して接合するのが好ましく、さらには、 $Zn_{1-z}Mg_zS_{1-v}Se_v$  からなるn型クラッド層と第1のp型クラッド層とを活性層を介して接合し、前記第1のp型クラッド層に隣接して $Zn_vMg_{1-v}Sr_{1-w}Se_{1-w}$ （但し、 $0.4 < v < z$ 、 $u < w < 0.6$ ）からなる第2のp型クラッド層を設けるのが好ましい。また、この場合には、 $Zn_vMg_{1-v}Sr_{1-w}Se_{1-w}$  からなるn型クラッド層と $Zn_sMg_{1-s}Sr_{1-t}Se_{1-t}$ （但し、 $0.4 < s < v < z$ 、 $u < w < t < 0.6$ ）からなるp型クラッド層とを活性層を介して接合するのが好ましく、さらには、 $Zn_{1-z}Mg_zS_{1-v}Se_v$  からなる第1のn型クラッド層と第1のp型クラッド層とを活性層を介して接合し、 $Zn_vMg_{1-v}Sr_{1-w}Se_{1-w}$  からなる第2のn型クラッド層と $Zn_sMg_{1-s}Sr_{1-t}Se_{1-t}$ （但し、 $0.4 < s < v < z$ 、 $u < w < t < 0.6$ ）からなる第2のp型クラッド層とを、前記第1のn型クラッド層と第1のp型クラッド層との接合層を介して接合するのが好ましい。

【0007】また、本発明に係る半導体レーザー素子の第2の構成は、活性層と、前記活性層の一方側に設けられ、少なくとも1層以上のII-VI族化合物半導体からなるp型クラッド層と、前記活性層の他方側に設けら

れ、少なくとも1層以上のII-VI族化合物半導体からなるn型クラッド層とを少なくとも備えた半導体レーザー素子であって、活性層が、 $ZnSe$ 、 $ZnSr_{1-x}Se_x$ （但し、 $0 < x < 0.5$ ）及び $Zn_{1-y}Cd_yS$ （但し、 $0.2 < y < 0.6$ ）から選ばれるII-VI族化合物半導体からなる量子井戸層と、II-VI族化合物半導体である $Zn_{1-z}Mg_zS_{1-v}Se_v$ （但し、 $0.4 < z < 1$ 、 $x < u < 0.6$ ）からなる障壁層とを交互に積層した多重量子井戸構造を有し、 $Zn_vMg_{1-v}Sr_{1-w}Se_{1-w}$ （但し、 $0.4 < v < z$ 、 $u < w < 0.6$ ）からなるn型クラッド層とp型クラッド層とを前記活性層を介して接合したことを特徴とする。

【0008】また、前記本発明の第2の構成においては、 $Zn_{1-z}Mg_zS_{1-v}Se_v$  からなる第1のn型クラッド層と第1のp型クラッド層とを活性層を介して接合し、 $Zn_vMg_{1-v}Sr_{1-w}Se_{1-w}$ （但し、 $0.4 < v < z$ 、 $u < w < 0.6$ ）からなる第2のn型クラッド層と第2のp型クラッド層とを、前記第1のn型クラッド層と第1のp型クラッド層との接合層を介して接合するのが好ましい。

【0009】また、前記構成においては、活性層にn型不純物又はp型不純物が実質的に含まれていないのが好ましい。

【0010】

【作用】前記本発明の第1の構成によれば、活性層の導電帯下端のエネルギーとn型クラッド層の導電帯下端のエネルギーとの差よりも活性層の導電帯下端のエネルギーとp型クラッド層の導電帯下端のエネルギーとの差の方が大きいので、室温以上の温度において青色から紫外に至る領域で発振するII-VI族化合物半導体レーザー素子を実現することができる。なぜなら、キャリア（電子及び正孔）のクラッド層へのオーバーフローは電子のp型クラッド層へのオーバーフロー成分が大半を占めると考えられるが、このオーバーフロー成分を導電帯下端のエネルギーが最も高いp型クラッド層によって効果的に抑制することができ、その結果、キャリアを活性層に有効に閉じ込めて、量子井戸層における反転分布を実現することができるからである。

【0011】前記本発明の第1の構成において、活性層が、 $ZnSe$ 、 $ZnSr_{1-x}Se_x$ （但し、 $0 < x < 0.5$ ）及び $Zn_{1-y}Cd_yS$ （但し、 $0.2 < y < 0.6$ ）から選ばれるII-VI族化合物半導体からなる量子井戸層と、II-VI族化合物半導体である $Zn_{1-z}Mg_zS_{1-v}Se_v$ （但し、 $0.4 < z < 1$ 、 $x < u < 0.6$ ）からなる障壁層とを交互に積層した多重量子井戸構造を有するという好ましい構成によれば、室温以上の温度において青色から紫外に至る領域の発光を得ることができる。また、この場合、 $Zn_{1-z}Mg_zS_{1-v}Se_v$  からなるn型クラッド層と $Zn_vMg_{1-v}Sr_{1-w}Se_{1-w}$ （但し、 $0.4 < v < z$ 、 $u < w < 0.6$ ）からな

5

るp型クラッド層とを活性層を介して接合するという好ましい構成によれば、p型クラッド層の導電帯下端のエネルギーがn型クラッド層の導電帯下端のエネルギーよりも高くなるので、電子のp型クラッド層へのオーバーフローを抑制することができる。また、p型クラッド層の禁制帯幅がn型クラッド層の禁制帯幅よりも広くなるので、キャリア全体の閉じ込め及び光の閉じ込めにも有効である。また、この場合、 $Zn_{1-x}Mg_xSe$  (但し、 $0.4 < x < 1$ ) からなるn型クラッド層と $Zn_{1-y}Mg_yS$  (但し、 $0.4 < y < 1$ ) からなるp型クラッド層とを活性層を介して接合するという好ましい構成によれば、p型クラッド層の導電帯下端のエネルギーがn型クラッド層の導電帯下端のエネルギーよりも高くなるだけでなく、n型クラッド層の価電子帯上端のエネルギーが活性層における障壁層の価電子帯上端のエネルギーよりも低くなるので、正孔のn型クラッド層へのオーバーフローを抑制することができ、その結果、キャリアの閉じ込め及び光の閉じ込めが強くなる。

【0012】また、前記本発明の第2の構成によれば、p型クラッド層の導電帯下端のエネルギーが活性層における障壁層の導電帯下端のエネルギーよりも高くなり、また、n型クラッド層の価電子帯上端のエネルギーが活性層における障壁層の価電子帯上端のエネルギーよりも低くなるので、電子のp型クラッド層へのオーバーフロー及び正孔のn型クラッド層へのオーバーフローを抑制することができ、その結果、キャリアの閉じ込め及び光の閉じ込めを有効に行うことができる。

【0013】また、前記構成において、活性層にn型不純物又はp型不純物が実質的に含まれていないという好ましい構成によれば、活性層領域中に不純物準位が形成されることはないので、キャリア再結合発光の効率が向上し、その結果、素子の動作特性を向上させることができる。

【0014】

【実施例】以下、実施例を用いて本発明をさらに具体的に説明する。半導体レーザー素子において、キャリアを閉じ込めてレーザー発振させるためには、活性層としては単一量子井戸構造でよいが、高い光学利得を得るため及び効果的な光閉じ込めを行うためには、活性層として多重量子井戸構造を採用するのが望ましい。また、光閉じ込め率を最適化するために、活性層に隣接するクラッド層の組成を変えて光閉じ込め層とすることもできる。

【0015】室温以上の温度で青色から紫外の領域における発光を得るためには、活性層の材料として $ZnSe$  (室温における禁制帯幅が約2.68 eV)、 $ZnS_{1-x}Se_x$  (但し、 $0 < x < 0.5$ ) (室温における禁制帯幅が約2.7~3.1 eV) あるいは $Zn_{1-y}Cd_yS$  (但し、 $0.2 < y < 0.6$ ) (室温における禁制帯幅が約2.6~3.1 eV) を用いるのが好ましい。

6

【0016】半導体レーザー素子を室温以上の温度で動作させるためには、活性層の禁制帯幅とクラッド層の禁制帯幅との差は0.35~0.40 eV程度必要であると考えられる。

【0017】本発明の実施例においては、クラッド層として $ZnMgSSe$ 四元混晶を用いているが、必ずしもこれに限定されるものではなく、例えば $ZnMnSSe$ 系などを用いてもよい。 $ZnSe$ を基本とするこれらの系においては、Mg、SあるいはMnの含有率、すなわち混晶比が大きくなるほど禁制帯幅が広がる。MgやMnなどの陽イオンは導電帯下端のエネルギーを上げる効果を有し、また、Sなどの陰イオンは価電子帯上端のエネルギーを下げる効果を有する。しかし、禁制帯幅を広くとすると、それに伴って伝導制御が困難になる。特にp型制御は困難であり、混晶比を増やすと結晶品質が低下するため、室温における禁制帯幅としては3.5 eV程度までが限界である。

【0018】素子の結晶品質の低下を防ぐ観点においても、本発明によって提供される素子構造は優れている。すなわち、キャリアのクラッド層へのオーバーフローのうち正孔のn型クラッド層へのオーバーフロー成分の寄与は小さいので、n型クラッド層の価電子帯上端のエネルギーと活性層の価電子帯上端のエネルギーとの差は比較的小さくてもよい。このことは、結晶品質の高い混晶をn型クラッド層として用いることができることを意味している。半導体レーザー素子にとっては活性層の結晶品質が最も重要であるが、n型基板上に素子を作製した場合には、高い結晶品質を保ったまま活性層を形成することができるので、その上のp型クラッド層で禁制帯幅を広げたためにこの層の結晶品質が低下したとしても、活性層へ向かって転位などの欠陥が下向きに伸展するといった悪影響はない。

【0019】この半導体レーザー素子を作製する方法としては、分子線エピタキシー法あるいは有機金属気相エピタキシー法などを挙げることができる。以下、具体的実施例を挙げて本発明をさらに詳細に説明する。

【0020】(実施例1) 図1は本発明に係る半導体レーザー素子の一実施例を示す構造断面図である。この素子を作製する方法としては、分子線エピタキシー法を用いた。すなわち、金属Zn、金属Se、金属Mg及び多結晶ZnSを原料として加熱蒸発させ、n型GaAs基板1の上に照射することによって単結晶を成長させた。n型ドーパントとしては $ZnCl_2$ を用い、p型ドーパントとしては窒素をプラズマ化して得られる活性窒素を用いた。

【0021】まず、n型GaAs基板1の上に、n型 $Zn_{0.07}Se_{0.93}$ バッファ層2を約0.1  $\mu m$ 積層した。有効ドナー密度は約 $6 \times 10^{17} cm^{-3}$ とした。本実施例1においては、基板温度を300℃とし、使用した三元あるいは四元混晶の組成はこの温度においてn型G

7

a As 基板1と格子整合するように定めている。

【0022】次いで、n型Zn<sub>0.07</sub>Se<sub>0.93</sub>バッファ層2の上に、n型Zn<sub>0.91</sub>Mg<sub>0.09</sub>Se<sub>0.12</sub>Se<sub>0.88</sub>クラッド層3を約0.8μm積層した。有効ドナー密度は約 $4 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ とした。禁制帯幅は、室温において2.87eVであった。

【0023】次いで、n型Zn<sub>0.91</sub>Mg<sub>0.09</sub>Se<sub>0.12</sub>Se<sub>0.88</sub>クラッド層3の上に、活性層を成長させた。すなわち、5層のZnSe量子井戸層4（厚さ各6nm）と4層のZn<sub>0.91</sub>Mg<sub>0.09</sub>Se<sub>0.12</sub>Se<sub>0.88</sub>障壁層5（厚さ各8nm）とを交互に積層した多重量子井戸構造によって活性層を形成した。この活性層領域においては、不純物のドーピングは行わなかった。このように活性層にn型不純物又はp型不純物が含まれていなければ、活性層領域中に不純物準位が形成されることはないの、キャリア再結合発光の効率が向上し、その結果、素子の動作特性を向上させることができる。

【0024】ところで、ZnSeはGaAsに対して室温で0.28%の格子不整合があるが、格子緩和を起こす臨界膜厚（約150nm）には達していないため、ZnSe量子井戸層4は圧縮歪を含んだ状態で格子整合が保たれていると考えられる。圧縮又は引張りの歪により、価電子帯を構成する重い正孔帯、軽い正孔帯及びスピン軌道分離帯の縮退が解けてレーザー発振のしきい値利得が減少するので、発振しきい値電流を低下させるためには、このように活性層に歪を導入するのが効果的である。

【0025】次いで、活性層の上に、p型Zn<sub>0.80</sub>Mg<sub>0.20</sub>Se<sub>0.26</sub>Se<sub>0.74</sub>クラッド層6、p型Zn<sub>0.91</sub>Mg<sub>0.09</sub>Se<sub>0.12</sub>Se<sub>0.88</sub>クラッド層7をそれぞれ約0.3μm、約0.5μm積層した。有効アクセプタ密度は約 $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ とした。禁制帯幅は、室温においてそれぞれ3.03eV、2.87eVであった。

【0026】以上のように、n型Zn<sub>0.91</sub>Mg<sub>0.09</sub>Se<sub>0.12</sub>Se<sub>0.88</sub>クラッド層3（禁制帯幅は、室温において2.87eV）とp型Zn<sub>0.80</sub>Mg<sub>0.20</sub>Se<sub>0.26</sub>Se<sub>0.74</sub>クラッド層6（禁制帯幅は、室温において3.03eV）とを活性層を介して接合した構造としたことにより、p型クラッド層の導電帯下端のエネルギーがn型クラッド層の導電帯下端のエネルギーよりも高くなるので、電子のp型クラッド層へのオーバーフローを抑制することができる。また、p型クラッド層の禁制帯幅がn型クラッド層の禁制帯幅よりも広くなるので、キャリア全体の閉じ込め及び光の閉じ込めにも有効である。

【0027】最後に、p型Zn<sub>0.91</sub>Mg<sub>0.09</sub>Se<sub>0.12</sub>Se<sub>0.88</sub>クラッド層7の上に、p型ZnSeコンタクト層8を約0.1μm積層した。有効アクセプタ密度は約 $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ とした。

【0028】図2に、以上のようにして得られた素子のエネルギーバンド構造を示す。クラッド層の禁制帯幅と

8

ZnSe量子井戸層4の禁制帯幅との差の最大値はn側で0.19eV、p側で0.35eVである。また同様に、導電帯下端のエネルギー差はn側で0.09eV、p側で0.18eVと考えられる。

【0029】この構造においては、p型Zn<sub>0.80</sub>Mg<sub>0.20</sub>Se<sub>0.26</sub>Se<sub>0.74</sub>クラッド層6の価電子帯上端のエネルギーはp型Zn<sub>0.91</sub>Mg<sub>0.09</sub>Se<sub>0.12</sub>Se<sub>0.88</sub>クラッド層7の価電子帯上端のエネルギーよりも0.07eV低いと考えられるため、p型Zn<sub>0.80</sub>Mg<sub>0.20</sub>Se<sub>0.26</sub>Se<sub>0.74</sub>クラッド層6は正孔の活性層への注入に対して障壁となる。そこで、p型Zn<sub>0.80</sub>Mg<sub>0.20</sub>Se<sub>0.26</sub>Se<sub>0.74</sub>クラッド層6のS混晶比を小さくすれば、障壁の高さを0eVまで低減することができ、さらなる素子特性の向上を図ることができる。但し、この場合、p型Zn<sub>0.80</sub>Mg<sub>0.20</sub>Se<sub>0.26</sub>Se<sub>0.74</sub>クラッド層6は格子不整合となるため、臨界膜厚以下の層厚にする必要がある。

【0030】以上の方法で得られた半導体ウェハを、酸化膜ストライプ型レーザー素子に加工した。すなわち、p型ZnSeコンタクト層8の上にSiO<sub>2</sub>系絶縁層9を約0.2μm堆積させ、フォトリソグラフィとフッ酸を用いたエッチングにより、幅5μmのストライプ状開口を設けた。そして、その上に金を蒸着することにより、p型ZnSe層8に対する電極10を形成した。また、n型GaAs基板1の裏面にインジウムを蒸着することにより、n型電極11を形成した。

【0031】この半導体ウェハを劈開して、共振器長700μmとし、一方の端面に誘電体多層膜の高反射コーティングを行うことにより、反射率を99.7%とした。尚、他方の端面は劈開したままでコーティングを施さなかった。これを幅500μmのチップに分離し、銅のヒートシンクに素子のn型電極11が接合するように実装した。

【0032】この半導体レーザー素子に対して、24℃でパルス幅1μs、繰り返し1kHzの電流を注入したところ、468nmにおいて青色のレーザー発振を確認することができた。しきい値電流は95mA、規格化しきい値電流密度は90kA/cm<sup>2</sup>μmであった。

【0033】このように室温以上の温度において青色から紫外に至る領域で発振するII-VI族化合物半導体レーザー素子を実現することができたのは、以下の理由によるものと考えられる。すなわち、キャリア（電子及び正孔）のクラッド層へのオーバーフローは電子のp型クラッド層へのオーバーフロー成分が大半を占めると考えられるが、活性層の導電帯下端のエネルギーとn型Zn<sub>0.91</sub>Mg<sub>0.09</sub>Se<sub>0.12</sub>Se<sub>0.88</sub>クラッド層3の導電帯下端のエネルギーとの差（前記したように0.09eV）よりも活性層の導電帯下端のエネルギーとp型Zn<sub>0.80</sub>Mg<sub>0.20</sub>Se<sub>0.26</sub>Se<sub>0.74</sub>クラッド層6の導電帯下端のエネルギーとの差（前記したように0.18eV）の方が大きいために、このオーバーフロー成分を導電帯下端の

エネルギーが最も高いp型 $Zn_{0.80}Mg_{0.20}Se_{0.26}Se_{0.74}$ クラッド層6によって効果的に抑制することができ、その結果、キャリアを活性層に有効に閉じ込めて、 $ZnSe$ 量子井戸層4における反転分布を実現することができるからである。

【0034】（実施例2）図3は本発明に係る半導体レーザー素子の他の実施例を示す構造断面図である。この素子の作製方法としては、前記実施例1と同様に分子線エビタキシー法を用いた。

【0035】まず、n型 $GaAs$ 基板1の上に、n型 $Zn_{0.07}Se_{0.93}$ バッファ層2を約 $0.1\mu m$ 積層した。有効ドナー密度は約 $6 \times 10^{17} cm^{-3}$ とした。本実施例2においては、基板温度を $300^{\circ}C$ とし、使用した三元あるいは四元混晶の組成はこの温度においてn型 $GaAs$ 基板1と格子整合するように定めている。

【0036】次いで、n型 $Zn_{0.07}Se_{0.93}$ バッファ層2の上に、n型 $Zn_{0.80}Mg_{0.20}Se_{0.26}Se_{0.74}$ クラッド層12、n型 $Zn_{0.91}Mg_{0.09}Se_{0.12}Se_{0.88}$ 光閉じ込め層13をそれぞれ約 $0.6\mu m$ 、約 $60nm$ 積層した。有効ドナー密度は約 $4 \times 10^{17} cm^{-3}$ とした。禁制帯幅は、室温においてそれぞれ $3.03eV$ 、 $2.87eV$ であった。

【0037】次いで、n型 $Zn_{0.91}Mg_{0.09}Se_{0.12}Se_{0.88}$ 光閉じ込め層13の上に、活性層を成長させた。すなわち、2層の $Zn_{0.07}Se_{0.93}$ 量子井戸層14（厚さ各 $5nm$ ）と1層の $Zn_{0.91}Mg_{0.09}Se_{0.12}Se_{0.88}$ 障壁層15（厚さ各 $8nm$ ）とを交互に積層した多重量子井戸構造によって活性層を形成した。この活性層領域においては、不純物のドーピングは行わなかった。 $Zn_{0.07}Se_{0.93}$ 量子井戸層14の禁制帯幅は、室温にお

いて $2.74eV$ であった。

【0038】次いで、活性層の上に、p型 $Zn_{0.91}Mg_{0.09}Se_{0.12}Se_{0.88}$ 光閉じ込め層16、p型 $Zn_{0.80}Mg_{0.20}Se_{0.26}Se_{0.74}$ クラッド層17、p型 $Zn_{0.07}Se_{0.93}$ クラッド層18をそれぞれ約 $60nm$ 、約 $0.3\mu m$ 、約 $0.3\mu m$ 積層した。有効アクセプタ密度は、p型 $Zn_{0.91}Mg_{0.09}Se_{0.12}Se_{0.88}$ 光閉じ込め層16、p型 $Zn_{0.80}Mg_{0.20}Se_{0.26}Se_{0.74}$ クラッド層17において約 $1 \times 10^{17} cm^{-3}$ 、p型 $Zn_{0.07}Se_{0.93}$ クラッド層18において約 $4 \times 10^{17} cm^{-3}$ とした。

【0039】以上のようにn型 $Zn_{0.91}Mg_{0.09}Se_{0.12}Se_{0.88}$ 光閉じ込め層13とp型 $Zn_{0.91}Mg_{0.09}Se_{0.12}Se_{0.88}$ 光閉じ込め層16（禁制帯幅は、室温においてそれぞれ $2.87eV$ ）とを活性層を介して接合した構造としたことにより、p型 $Zn_{0.91}Mg_{0.09}Se_{0.12}Se_{0.88}$ 光閉じ込め層16の導電帯下端のエネルギーが活性層における $Zn_{0.91}Mg_{0.09}Se_{0.12}Se_{0.88}$ 障壁層15（禁制帯幅は、室温において $3.03eV$ ）の導電帯下端のエネルギーよりも高くなり、また、n型 $Zn$

$0.91Mg_{0.09}Se_{0.12}Se_{0.88}$ 光閉じ込め層13の価電子帯上端のエネルギーが活性層における $Zn_{0.91}Mg_{0.09}Se_{0.12}Se_{0.88}$ 障壁層15の価電子帯上端のエネルギーよりも低くなるので、電子のp型クラッド層へのオーバーフロー及び正孔のn型クラッド層へのオーバーフローを抑制することができ、その結果、キャリアの閉じ込め及び光の閉じ込めを有効に行うことができる。

【0040】最後に、p型 $Zn_{0.07}Se_{0.93}$ クラッド層18の上に、p型 $ZnSe$ コンタクト層8を約 $0.1\mu m$ 積層した。有効アクセプタ密度は約 $1 \times 10^{18} cm^{-3}$ とした。

【0041】以上の方法で得られた半導体ウェハを、前記実施例1と同様に酸化膜ストライプ型レーザー素子に加工し、銅のヒートシンクに実装した。この半導体レーザー素子に対して、 $24^{\circ}C$ でパルス幅 $1\mu s$ 、繰り返し $1kHz$ の電流を注入したところ、 $465nm$ において青色のレーザー発振を確認することができた。しきい値電流は $85mA$ 、規格化しきい値電流密度は $240kA/cm^2\mu m$ であった。

【0042】尚、上記実施例1、2においては、半導体レーザー素子を作製する基板として $GaAs$ を用いているが、必ずしもこれに限定されるものではなく、例えば、基板として $ZnSe$ を用い、これに格子整合した半導体レーザー素子を作製すれば、ヘテロエビタキシャル成長による界面での欠陥発生を抑制することができ、さらに高い素子特性を得ることができる。

【0043】また、上記実施例1、2においては、多重量子井戸構造を有する活性層として、5層の $ZnSe$ 量子井戸層4と4層の $Zn_{0.91}Mg_{0.09}Se_{0.12}Se_{0.88}$ 障壁層5とを交互に積層したもの、2層の $Zn_{0.07}Se_{0.93}$ 量子井戸層14と1層の $Zn_{0.91}Mg_{0.09}Se_{0.12}Se_{0.88}$ 障壁層15とを交互に積層したものを例に挙げて説明しているが、必ずしもこれらの構造に限定されるものではなく、 $ZnSe$ 、 $ZnSr_{1-x}Se_x$ （但し、 $0 < x < 0.5$ ）及び $Zn_{1-y}Cd_{1-y}S$ （但し、 $0.2 < y < 0.6$ ）から選ばれるII-VI族化合物半導体からなる量子井戸層と、II-VI族化合物半導体である $Zn_{1-z}Mg_{1-z}S_vSe_{1-v}$ （但し、 $0.4 < z < 1$ 、 $x < u < 0.6$ ）からなる障壁層とを交互に積層した構造であればよい。

【0044】また、上記実施例1においては、n型 $Zn_{0.91}Mg_{0.09}Se_{0.12}Se_{0.88}$ クラッド層3とp型 $Zn_{0.80}Mg_{0.20}Se_{0.26}Se_{0.74}$ クラッド層6とを活性層を介して接合した構造となっているが、必ずしもこの構造に限定されるものではなく、 $Zn_{1-v}Mg_{1-v}S_vSe_{1-v}$ からなるn型クラッド層と $Zn_{1-v}Mg_{1-v}S_vSe_{1-v}$ （但し、 $0.4 < v < z$ 、 $u < w < 0.6$ ）からなるp型クラッド層とを活性層を介して接合するか、あるいは $Zn_{1-v}Mg_{1-v}S_vSe_{1-v}$ からなるn型クラッド層と $Zn_{1-s}Mg_{1-s}S_tSe_{1-t}$ （但し、 $0.4 < s <$



11

$V < Z$ ,  $U < W < T < 0.6$  からなるp型クラッド層とを活性層を介して接合したものであればよい。そして特に、 $Zn_v Mg_{1-v} Sr Se_{1-v}$  からなるn型クラッド層と  $Zn_s Mg_{1-s} Sr Se_{1-r}$  (但し、 $0.4 < S < V < Z$ ,  $U < W < T < 0.6$ ) からなるp型クラッド層とを活性層を介して接合すれば、p型クラッド層の導電帯下端のエネルギーがn型クラッド層の導電帯下端のエネルギーよりも高くなるだけでなく、n型クラッド層の価電子帯上端のエネルギーが活性層における障壁層の価電子帯上端のエネルギーよりも低くなるので、正孔のn型クラッド層へのオーバーフローを抑制することができ、その結果、キャリアの閉じ込め及び光の閉じ込めが強くなる。

【0045】また、上記実施例1においては、さらに、n型  $Zn_{0.07} Se_{0.93}$  バッファ層2とp型  $Zn_{0.91} Mg_{0.09} Se_{0.12} Se_{0.88}$  クラッド層7とを、n型  $Zn_{0.91} Mg_{0.09} Se_{0.12} Se_{0.88}$  クラッド層3とp型  $Zn_{0.80} Mg_{0.20} Se_{0.26} Se_{0.74}$  クラッド層6との接合層を介して接合した構造となっているが、必ずしもこの構造に限定されるものではなく、 $Zn_z Mg_{1-z} Sr Se_{1-u}$  からなる第1のn型クラッド層と第1のp型クラッド層とを活性層を介して接合し、 $Zn_v Mg_{1-v} Sr Se_{1-r}$  からなる第2のn型クラッド層と  $Zn_s Mg_{1-s} Sr Se_{1-r}$  (但し、 $0.4 < S < V < Z$ ,  $U < W < T < 0.6$ ) からなる第2のp型クラッド層とを、前記第1のn型クラッド層と第1のp型クラッド層との接合層を介して接合した構造であればよい。

【0046】また、上記実施例2においては、n型  $Zn_{0.91} Mg_{0.09} Se_{0.12} Se_{0.88}$  光閉じ込め層13とp型  $Zn_{0.91} Mg_{0.09} Se_{0.12} Se_{0.88}$  光閉じ込め層16とを活性層を介して接合した構造となっているが、必ずしもこの構造に限定されるものではなく、 $Zn_v Mg_{1-v} Sr Se_{1-r}$  (但し、 $0.4 < V < Z$ ,  $U < W < 0.6$ ) からなるn型クラッド層とp型クラッド層とを活性層を介して接合した構造であればよい。

【0047】また、上記実施例2においては、さらに、n型  $Zn_{0.80} Mg_{0.20} Se_{0.26} Se_{0.74}$  クラッド層12とp型  $Zn_{0.80} Mg_{0.20} Se_{0.26} Se_{0.74}$  クラッド層17とを、n型  $Zn_{0.91} Mg_{0.09} Se_{0.12} Se_{0.88}$  光閉じ込め層13とp型  $Zn_{0.91} Mg_{0.09} Se_{0.12} Se_{0.88}$  光閉じ込め層16との接合層を介して接合した構造となっているが、必ずしもこの構造に限定されるものではなく、 $Zn_z Mg_{1-z} Sr Se_{1-u}$  からなる第1のn型クラッド層と第1のp型クラッド層とを活性層を介して接合し、 $Zn_v Mg_{1-v} Sr Se_{1-r}$  (但し、 $0.4 < V < Z$ ,  $U < W < 0.6$ ) からなる第2のn型クラッド層と第2のp型クラッド層とを、前記第1のn型クラッド層と第1のp型クラッド層との接合層を介して接合した構造であればよい。

【0048】

12

【発明の効果】以上説明したように、本発明に係る半導体レーザー素子の第1の構成によれば、活性層の導電帯下端のエネルギーとn型クラッド層の導電帯下端のエネルギーとの差よりも活性層の導電帯下端のエネルギーとp型クラッド層の導電帯下端のエネルギーとの差の方が大きいので、室温以上の温度において青色から紫外に至る領域で発振するII-VI族化合物半導体レーザー素子を実現することができる。なぜなら、キャリア（電子及び正孔）のクラッド層へのオーバーフローは電子のp型クラッド層へのオーバーフロー成分が大半を占めると考えられるが、このオーバーフロー成分を導電帯下端のエネルギーが最も高いp型クラッド層によって効果的に抑制することができ、その結果、キャリアを活性層に有効に閉じ込めて、量子井戸層における反転分布を実現することができるからである。

【0049】前記本発明の第1の構成において、活性層が、 $ZnSe$ ,  $ZnSr Se_{1-r}$  (但し、 $0 < X < 0.5$ ) 及び  $Zn_v Cd_{1-v} S$  (但し、 $0.2 < Y < 0.6$ ) から選ばれるII-VI族化合物半導体からなる量子井戸層と、II-VI族化合物半導体である  $Zn_z Mg_{1-z} Sr Se_{1-u}$  (但し、 $0.4 < Z < 1$ ,  $X < U < 0.6$ ) からなる障壁層とを交互に積層した多重量子井戸構造を有するという好ましい構成によれば、室温以上の温度において青色から紫外に至る領域の発光を得ることができる。また、この場合、 $Zn_z Mg_{1-z} Sr Se_{1-u}$  からなるn型クラッド層と  $Zn_v Mg_{1-v} Sr Se_{1-r}$  (但し、 $0.4 < V < Z$ ,  $U < W < 0.6$ ) からなるp型クラッド層とを活性層を介して接合するという好ましい構成によれば、p型クラッド層の導電帯下端のエネルギーがn型クラッド層の導電帯下端のエネルギーよりも高くなるので、電子のp型クラッド層へのオーバーフローを抑制することができる。また、p型クラッド層の禁制帯幅がn型クラッド層の禁制帯幅よりも広くなるので、キャリア全体の閉じ込め及び光の閉じ込めにも有効である。また、この場合、 $Zn_v Mg_{1-v} Sr Se_{1-r}$  からなるn型クラッド層と  $Zn_s Mg_{1-s} Sr Se_{1-r}$  (但し、 $0.4 < S < V < Z$ ,  $U < W < T < 0.6$ ) からなるp型クラッド層とを活性層を介して接合するという好ましい構成によれば、p型クラッド層の導電帯下端のエネルギーがn型クラッド層の導電帯下端のエネルギーよりも高くなるだけでなく、n型クラッド層の価電子帯上端のエネルギーが活性層における障壁層の価電子帯上端のエネルギーよりも低くなるので、正孔のn型クラッド層へのオーバーフローを抑制することができ、その結果、キャリアの閉じ込め及び光の閉じ込めが強くなる。

【0050】また、本発明に係る半導体レーザー素子の第2の構成によれば、p型クラッド層の導電帯下端のエネルギーが活性層における障壁層の導電帯下端のエネルギーよりも高くなり、また、n型クラッド層の価電子帯



上端のエネルギーが活性層における障壁層の価電子帯上端のエネルギーよりも低くなるので、電子のp型クラッド層へのオーバーフロー及び正孔のn型クラッド層へのオーバーフローを抑制することができ、その結果、キャリアの閉じ込め及び光の閉じ込めを有効に行うことができる。

【0051】また、前記構成において、活性層にn型不純物又はp型不純物が実質的に含まれていないという好ましい構成によれば、活性層領域中に不純物準位が形成されることはないので、キャリア再結合発光の効率が向上し、その結果、素子の動作特性を向上させることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る半導体レーザー素子の一実施例を示す構造断面図である。

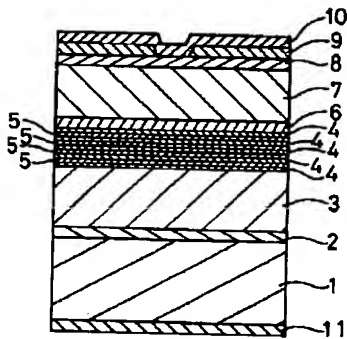
【図2】本発明に係る半導体レーザー素子の一実施例のエネルギーバンド構造図である。

【図3】本発明に係る半導体レーザー素子の他の実施例を示す構造断面図である。

【符号の説明】

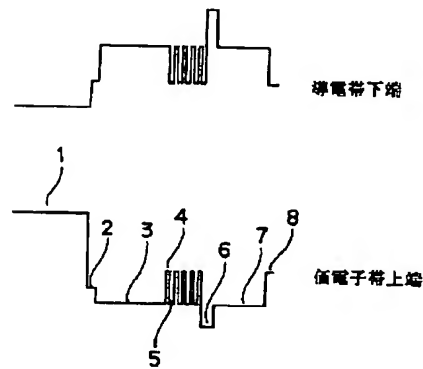
- 1 n型GaAs基板
- 2 n型ZnS<sub>0.07</sub>Se<sub>0.93</sub>バッファ層
- 3 n型Zn<sub>0.91</sub>Mg<sub>0.09</sub>S<sub>0.12</sub>Se<sub>0.88</sub>クラッド層
- 4 ZnSe量子井戸層
- 5 Zn<sub>0.91</sub>Mg<sub>0.09</sub>S<sub>0.12</sub>Se<sub>0.88</sub>障壁層
- 6 p型Zn<sub>0.80</sub>Mg<sub>0.20</sub>S<sub>0.26</sub>Se<sub>0.74</sub>クラッド層
- 7 p型Zn<sub>0.91</sub>Mg<sub>0.09</sub>S<sub>0.12</sub>Se<sub>0.88</sub>クラッド層
- 8 p型ZnSeコンタクト層
- 9 SiO<sub>2</sub>系絶縁層
- 10 金電極
- 11 インジウム電極
- 12 n型Zn<sub>0.80</sub>Mg<sub>0.20</sub>S<sub>0.26</sub>Se<sub>0.74</sub>クラッド層
- 13 n型Zn<sub>0.91</sub>Mg<sub>0.09</sub>S<sub>0.12</sub>Se<sub>0.88</sub>光閉じ込め層
- 14 ZnS<sub>0.07</sub>Se<sub>0.93</sub>量子井戸層
- 15 Zn<sub>0.91</sub>Mg<sub>0.09</sub>S<sub>0.12</sub>Se<sub>0.88</sub>障壁層
- 16 p型Zn<sub>0.91</sub>Mg<sub>0.09</sub>S<sub>0.12</sub>Se<sub>0.88</sub>光閉じ込め層
- 17 p型Zn<sub>0.80</sub>Mg<sub>0.20</sub>S<sub>0.26</sub>Se<sub>0.74</sub>クラッド層
- 18 p型ZnS<sub>0.07</sub>Se<sub>0.93</sub>クラッド層

【図1】



- 1 n型GaAs基板
- 2 n型ZnS<sub>0.07</sub>Se<sub>0.93</sub>バッファ層
- 3 n型Zn<sub>0.91</sub>Mg<sub>0.09</sub>S<sub>0.12</sub>Se<sub>0.88</sub>クラッド層
- 4 ZnSe量子井戸層
- 5 Zn<sub>0.91</sub>Mg<sub>0.09</sub>S<sub>0.12</sub>Se<sub>0.88</sub>障壁層
- 6 p型Zn<sub>0.80</sub>Mg<sub>0.20</sub>S<sub>0.26</sub>Se<sub>0.74</sub>クラッド層
- 7 p型Zn<sub>0.91</sub>Mg<sub>0.09</sub>S<sub>0.12</sub>Se<sub>0.88</sub>クラッド層
- 8 p型ZnSeコンタクト層
- 9 SiO<sub>2</sub>系絶縁層
- 10 金電極
- 11 インジウム電極

【図2】



【図3】

